

## ADHESIVE RESIN COMPOSITION FOR CATIONIC ELECTRODEPOSITION

Patent Number: JP9157621  
Publication date: 1997-06-17  
Inventor(s): AKUTSU YOSHINORI  
Applicant(s): JAPAN ENERGY CORP  
Requested Patent: ☐ JP9157621  
Application Number: JP19950316577 19951205  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09J163/00; C09J163/00; B32B15/08; C09J129/14; C09J161/20  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition, comprising a cationic group-containing epoxy resin, a polyfunctional epoxy resin, a polyvinyl acetal resin and an amino resin, capable of providing an insulating layer and an adhesive layer having a uniform film thickness and excellent in peel strength and solder heat resistance.

**SOLUTION:** This adhesive composition comprises (A) an epoxy resin having cationic groups, (B) an epoxy resin having  $\geq 3$  epoxy groups (preferably a polyfunctional glycidyl ether type epoxy resin), (C) a polyvinyl acetal resin (preferably a carboxy-modified polyvinyl acetoacetal resin prepared by reacting a part of hydroxyl groups with a carboxylic acid such as itaconic acid) and (D) an amino resin (preferably an etherified melamine resin obtained by modifying a melamine resin with n-butyl alcohol). For example, a reactional product of an epoxy resin, e.g. a bisphenol type with a cationizing agent is cited as the component (A) and diamines having a primary amine such as ethylenediamine at both terminals are preferred as the cationizing agent.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157621

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F M		C 0 9 J 163/00	J F M
	J F P			J F P
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	J
C 0 9 J 129/14	J C V		C 0 9 J 129/14	J C V
161/20	J E W		161/20	J E W
審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-316577		(71) 出願人	000231109
(22) 出願日	平成7年(1995)12月5日			株式会社ジャパンエナジー
				東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
			(72) 発明者	阿久津 義樹
				埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
				会社ジャパンエナジー内
			(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カチオン電着用接着剤樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 金属箔張積層板に好適なカチオン電着用接着剤組成物を提供すること。

【解決手段】 カチオン性基を含有するエポキシ樹脂

(A) エポキシ基を1分子当たり3個以上含有するエポキシ樹脂(B)、ポリビニルアセタール樹脂(C)、アミノ樹脂(D)からなる金属箔張積層板用カチオン電着接着剤組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン性基を含有するエポキシ樹脂

(A) エポキシ基を1分子当たり3個以上含有するエポキシ樹脂(B)、ポリビニルアセタール樹脂(C)、アミノ樹脂(D)からなる金属箔張積層板用カチオン電着用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属箔張積層板を製造する際に、金属箔と積層板とを接着するのに用いられる、電着塗布型の金属箔張積層板用接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属箔張積層板は一般的に民生用電子機器用の印刷配線板に用いられている。このため金属箔張積層板に対しては半田耐熱性や金属箔引き剥し強さなどが要求されている。この分野に用いられる接着剤付き銅箔は一般に粗面化された面にロールコーター等で樹脂を塗布し、乾燥工程を経ることにより形成されている。用いられる接着剤は溶剤を多量に含んでいるため、粘度、固形分比率の変化が激しく接着剤の管理が困難であることや、また銅箔のたわみ等により膜厚を均一化することが困難である等いくつかの問題を抱えている。これらを解決する1手法として、塗料分野において一般的な手法の水に電荷を有する粒子を分散させ電気泳動により塗布する法が開発された(特開平3-112190、U. S. P. 4,915,797)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし公開された接着剤組成は市販の電着塗料や乳化剤だけの組成であり金属箔張積層板に要求される性能を満足しない。本発明は、こうした実情の下に金属箔張積層板に好適なカチオン電着用接着剤組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は金属箔張積層板に要求される性能を満足する組成を見いだすために、エポキシ樹脂にアミン付加したカチオン樹脂と多官能エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、アミノ樹脂からなる組成を用いたカチオン型電着接着剤とすることにより、金属箔張積層板に要求される性能を満足することを見だし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明はカチオン性基を含有するエポキシ樹脂(A)エポキシ基を1分子当たり3個以上含有するエポキシ樹脂(B)、ポリビニルアセタール樹脂(C)、アミノ樹脂(D)からなる金属箔張積層板用カチオン電着用接着剤組成物に関する。以下本発明のカチオン電着用接着剤組成物を構成する成分を説明する。

【0005】本発明に用いられるA成分のカチオン性基を有する樹脂は後述するB成分と反応し、かつ安定な水

(2)

特開平9-157621

2

分散物を形成するのに必要なアミノ基を有するものである。具体的にはエポキシ樹脂とカチオン化剤とを反応して得られる反応生成物が挙げられる。上記エポキシ樹脂としてはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテルや側鎖または主鎖にゴム、ウレタン、ポリエーテル、ポリエステル等の可塑性樹脂で変性されたもの等が挙げられる。これらは単独または2種類以上混合して使用することができる。ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量は特に制限はないが、800以上2000未満が好ましい。800未満及び2000以上の場合、分散粒子の安定性が低く粒子が安定に存在しない。エポキシ当量800以上2000未満の範囲内で、バランスがとれたもの、例えば、正規分布を持つものが好ましい。具体的にはエポキシ当量の異なるもの、例えば950、1500、1800のもの等を混合して用いることが好ましい。その配合量はA、B、C、D成分の合計量を基準として30%から70重量%で使用される。配合量が30重量%未満では、常態ビール強度および乳化分散性が低下し、一方70重量%を超えると半田耐熱性が低下する。

【0006】一方、上記エポキシ樹脂にカチオン性基を導入するためのカチオン化剤としては、脂肪族、脂環式または芳香族-脂肪族の第1級若しくは2級アミン等が挙げられる。これらはエポキシ基と反応してカチオン性基を形成する。カチオン化剤の例としては例えば次のものを好ましいものとして例示することができる。

(1)メチルアミン、エチルアミン、n-またはi-ブロピルアミン、モノエタノールアミン等の1級アミン

(2)ジエチルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミンなどの2級アミン

(3)エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等のポリアミン

これらの中で1級アミンを両末端に持つジアミン類が、常態ビール強度、半田耐熱性を向上させるために特に好ましい。

【0007】本発明に用いられるB成分の1分子中に3個以上エポキシ基を有する多官能性エポキシ樹脂としてはノボラック型、グリシジルアミン型、グリシジルエーテル型、あるいはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマーのポリマーのエポキシ化型等があり、これらを単独または混合して使用することができるが、特に半田耐熱性を向上させるためには1分子中に3個以上のエポキシ基を有する多官能性グリシジルエーテル樹脂が好ましい。この多官能性エポキシ樹脂の配合量は、上記の基準で10~40重量%であり、好ましくは15~30重量%である。多官能性エポキシ樹脂の配合量が10重量%未満では、半田耐熱性が低下し、40重量%を超えると常態ビール強度が低下する。本発明に用いるC成分のポリビニルアセタール樹脂としては、ポ

(3)

特開平9-157621

3

リ酢酸ビニルをけん化させて、ポリビニルアルコールとし、これにホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルデヒドを作用させてアセタール化したものである。本発明に使用するポリビニルアセタール樹脂としては特に制限されるものではないが、例えばポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を単独または2種類以上混合して使用することができる。特に好ましいのはポリビニルアセトアセタール樹脂中の水酸基の1部をイタコン酸等のカルボン酸と反応させ変性したカルボキシ変性ポリビニルアセトアセタール樹脂で、これを使用した場合、特に半田耐熱性を向上することができる。

【0008】ポリビニルアセタール樹脂の重合度は1500~2500の範囲が好ましくより好ましくは1800~2200の範囲である。重合度が1500未満では半田耐熱性が低下し、重合が2500を超えると乳化分散性が低下する。又、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、65重量%以上が好ましい。65重量%未満ではビール強度、半田耐熱性ともに低下する。この樹脂の配合量は前記の基準で20重量%以下が好ましく、より好ましくは5~15重量%である。配合量が20重量%を超えると乳化分散性が低下する。本発明に用いるD成分のアミノ樹脂としてはメラミン、グアナミン、尿素およびそれらの誘導体とホルムアルデヒドとを付加縮合させ、さらにアルコール変性させて得られるエーテル化アミン樹脂等が好ましい。特に好ましいのはメラミン樹脂をエーテル化アルコールで変性したエーテル化メラミン樹脂である。メラミン樹脂の使用量は前記の基準で20重量%以下が好ましく、より好ましくは5~15重量%である。配合量が20重量%を超えると状態

【0009】本発明で用いられる水分散体は前記の電着可能な樹脂およびその他の成分とを水性媒体中に分散させることにより得られる。ここで用いる水性媒体は水または水と有機溶媒を含んでいても良い。有機溶媒の種類としては水混和性または水非混和性の何れでもよい。水混和性溶媒として、例えば、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン等が挙げられる。また水非混和性溶媒として、キシレン、トルエン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0010】電着可能な樹脂を水性媒体に分散するには、蟻酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸でアミノ基をプロトン化して、水中に溶解もしくは水分散させればよい。プロトン化に用いる酸の量は厳密に規定することはできないが、電着液のpHが3~7、好ましくは4~6の範囲となるよう酸を加える。このようにして得られる水分散液は特に陰極電着塗装用に好適である。その他本発明の目的に反しない限度において、難燃剤、充填剤、カップリング剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤など

4

を添加配合することができる。

【0011】上記水分散液を用いて被着物に電着塗装を行う方法および装置としてはU. S. P. 4, 915, 797や特開平3-229893などに示される連続的に塗装される方法および装置を使用することができる。その際、金属箱をカソードとしアノードとしてステンレス又は炭素板を用いることが望ましい。用いる電着条件は特に制限されるものではないが、一般的には浴温: 20~30℃、電圧5~100V、好ましくは10~50V、通電時間5~60秒が好ましい。

【0012】浴のpHは電圧が印加された状況下において、破断しない被覆を形成するに充分な値、すなわち、樹脂が分散を損なうことなく、且つ浴の導電性を制御するpHである。pHは典型的には3~7、より好ましくは4~6である。浴の導電性は充分な厚さの被覆膜を形成するに充分な値である。すなわち典型的には300~2000μS/cm、好ましくは800~1000μS/cmである。

【0013】塗装膜厚は厳密には制限されるものではないが、一般的には硬化塗膜に基づいて10~50μmの範囲が適している。電着後、浴から被着物を引き上げ水洗してから70~200℃、好ましくは100~150℃の範囲内の温度で加熱硬化させることが好ましい。ここで用いる金属箱としては特に制限されるものではないが、電解銅箔、圧延銅箔などが好ましく、これらの金属箱はシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等により表面処理されたものが好ましく用いられる。この接着剤付き金属箱を基板に積層し、常法によって加熱加圧して、金属箔張膜板を容易に製造することができる。

【0014】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

製造例1

攪拌機、温度計、窒素導入管および凝流冷却器を取り付けたフラスコにG-402(ダイセル化学社製エポキシ当量1350のビスフェノールA型エポキシ樹脂のエステル変性物)100gr、エチレンジアミン4gr及びブチルセロソルブ104grを仕込み、80℃でエポキシ基がなくなるまで反応させ、固形分50%のエポキシポリアミン樹脂溶液(A-1)を得た。

【0015】製造例2

製造例1の反応装置にDER664U(エポキシ当量875-945、ビスフェノールA型エポキシ樹脂:ダウケミカル社製)100gr、エチレンジアミン8gr及びブチルセロソルブ106grを仕込み、80℃でエポキシ基がなくなるまで反応させ、固形分50%のエポキシポリアミン樹脂溶液(A-2)を得た。

【0016】製造例3

製造例1の反応装置にDER667(エポキシ当量16

(4)

特開平9-157821

5

6

00-1950、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ダウケミカル社製）100gr、エチレンジアミン3grおよびブチルセロソルブ103grを仕込み、80℃でエポキシ基がなくなるまで反応させ、固形分50%のエポキシポリアミン樹脂溶液（A-3）を得た。

#### 【0017】製造例4

製造例1の反応装置にDER668（エポキシ当量2000-3500、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ダウケミカル社製）100gr、エチレンジアミン2gr及びブチルセロソルブ102grを仕込み、80℃でエポキシ基がなくなるまで反応させ、固形分50%のエポキシポリアミン樹脂溶液（A-4）を得た。

#### 【0018】実施例1

製造例1で得られた樹脂溶液、4官能エポキシ樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂、メラミン樹脂およびブチルセロソルブを混合し固形分40重量%の樹脂溶液を調製し、乳酸を加えた脱イオン水約600grを加え、ホモミキサーで攪拌し、樹脂固形分10%の安定なエマ

\*ルジョンを得た。得られたエマルジョン溶液を浴温25℃に調整し、アノードとしてステンレス板を用い、カソードとして縦10cm×横10cm×厚さ35μmの銅箔を用い、電圧40V30秒通電し、電着を行った。その後150℃2分乾燥し塗布厚み25μmの接着剤付き銅箔を製造した。この接着剤付き銅箔の接着剤側に紙・フェノール樹脂プリプレグを8枚重ね、常法により加熱加圧して、厚さ1.6mmの銅箔紙・フェノール樹脂積層板を製造した。得られた乳化物の状態および積層板の常態ピール強度、半田耐熱性を試験した。

#### 【0019】実施例2、3

表1に示す配合比で実施例1と同様に電着浴の調製を行い、性能を評価した。

#### 比較例1～3

表2に示す配合比で実施例1と同様に電着浴の調製を行った。

#### 【0020】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
A-1 (gr)	77.0		38.5
A-2 (gr)		12.8	
A-3 (gr)		76.8	38.5
EPON1031D (gr)	25.4	19.2	25.4
KNT-10D (gr)	7.9	8.0	7.9
L-109-65D (gr)	12.1	12.4	12.1
ブチルセロソルブ (gr)	77.6	70.8	77.6
乳酸 (gr)	7.7	7.7	6.7
水 (gr)	592.0	592.0	593.0
分散性	良好	良好	良好
膜厚 (μm)	25	25	25
常態ピール強度 (kg/cm)	2.0	1.9	1.9
半田耐熱性260℃ (秒)	24	19	29

【0021】1) 4官能エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製）

2) イタコン酸変性ポリビニルアセトアセタール樹脂（積水化学工業社製）

3) エーテル化メラミン樹脂（大日本インキ化学工業社

製）

比較例1～3

#### 【0022】

40 【表2】

(5)

特開平9-157621

7

8

	比較例1	比較例2	比較例3
A-4 (gr)	77.0		
A-2 (gr)		12.8	12.8
A-3 (gr)		76.8	76.8
EPON1031 (gr)	25.4	19.2	19.2
KNT-10 (gr)	7.9	16.0	
L-109-65 (gr)	12.1		24.6
ブチルセロソルブ (gr)	77.6	75.2	66.6
乳酸 (gr)	7.7	7.7	7.7
水 (gr)	592.0	592.0	592.0
分散性	不良	不良	良好
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	—	—	25
常態ピール強度 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	—	—	1.6
半田耐熱性 260℃ (秒)	—	—	18

[0023]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の金属箔張  
横層板用カチオン電着用接着剤組成物により均一膜厚の

絶縁層接着剤層を形成することができる。また本発明  
の接着剤は常態ピール強度と半田耐熱性が金属箔張積層  
体として充分な水準にある。

JP Kokai Publication Sho-49-102726

1. A method of adhesion treatment comprising steps of attaching an adhesive bonding layer or a bonding layer to an object and pressure-solidifying the layer,

wherein said adhesive bonding layer is formed by applying polymer or material mixing polymer and flattened-particle pigments by electrodeposition on the electroconductive surface, and insufficient state, and

said bonding layer is formed by applying a usual adhesive agent on the adhesive bonding layer.

2. A method of adhesion treatment comprising steps of attaching an adhesive bonding layer or a bonding layer to an object and pressure-solidifying the layer,

wherein said adhesive bonding layer is formed by applying polymer or material mixing polymer and electronic material particles by electrodeposition on the electroconductive surface, and insufficient state; said electronic material particles being conductor, semiconductor, magnetic substance, or ferroelectrics,

said bonding layer is formed by applying a usual adhesive agent on the adhesive bonding layer, and

said object is piezoelectric element, semiconductor element or magnetic element.